

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 16 296 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 01 B 15/01

⑳ Aktenzeichen: 198 16 296.0
㉔ Anmeldetag: 11. 4. 98
㉕ Offenlegungstag: 14. 10. 99

DE 198 16 296 A 1

㉗ Anmelder:
Degussa-Hüls AG, 45772 Marl, DE

㉘ Erfinder:
Bertsch-Frank, Birgit, Dr., 63584 Gründau, DE;
Balduf, Torsten, Dr., 63456 Hanau, DE;
Becker-Balfanz, Catrin, 65929 Frankfurt, DE;
Hemme, Ina, Dr., 63450 Hanau, DE; Rollmann,
Jürgen, 63762 Großostheim, DE; Schütte, Rüdiger,
Dr., 60325 Frankfurt, DE; Wildner, Werner, Dr., 63755
Alzenau, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉙ Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid durch Direktsynthese

㉚ Eine wäßrige Lösung von Wasserstoffperoxid wird durch direkte Synthese aus Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart eines heterogenen Katalysators erzeugt. Erfindungsgemäß wird dem Reaktor mit darin angeordnetem Katalysator ein H_2 und O_2 enthaltendes Gemisch zugeführt, das an Wasserdampf im wesentlichen gesättigt oder übersättigt (= nebelhaltig) ist. Das Volumenverhältnis von zugeführtem Gasgemisch (N1/h) zu entnommener Flüssigkeit (1/h) wird auf Werte von gleich oder größer 15000, insbesondere 20000 bis 50000, eingestellt, und das den Reaktor verlassende Gasgemisch wird nach Aufstockung mit H_2 , O_2 und H_2O -Dampf rezykliert. Erfindungsgemäß sind ohne zusätzliche Konzentrierung Lösungen mit hoher H_2O_2 -Konzentration erhältlich.

DE 198 16 296 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid in Form einer wäßrigen Lösung durch Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff. Die Synthese erfolgt an einem heterogenen Katalysator in Gegenwart von Wasser.

Die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid durch Umsetzung von Wasserstoff mit Sauerstoff in einem sauren wäßrigen Medium in Gegenwart eines Edelmetall-Trägerkatalysators ist aus verschiedenen Dokumenten bekannt – beispielhaft wird auf die US-Patente 4,009,252 und 4,681,751 und auf das EP-Patent 0 274 830 verwiesen. Bei den in diesen Dokumenten beschriebenen Verfahren wird ein rein wäßriges Reaktionsmedium eingesetzt, das zum Zwecke der Inhibierung der Zersetzung von gebildetem Wasserstoffperoxid eine starke Säure, wie H_2SO_4 und/oder HCl , enthält. Pd auf Aktivkohle oder andere Pd und/oder Pt enthaltende heterogene Katalysatoren katalysieren die Umsetzung. Durch den Zusatz eines Bromid-Promotors wird die Selektivität erhöht. Diesen Verfahren haften verschiedene Probleme an, darunter eine zu niedrige Selektivität, und/oder zu geringe H_2O_2 -Konzentration und niedrige Raum-Zeit-Ausbeute, ein zu hoher Katalysatoraustrag und eine hohe Korrosivität.

Viele Dokumente richten sich auf die Bereitstellung verbesserter Katalysatoren für das gattungsgemäße Verfahren, um das Auflösen des Katalysators und/oder die korrosiven Eigenschaften des Mediums zu mindern – beispielhaft wird auf die EP-A 0 366 419, EP-A 0 498 166, EP-A 0 504 741 und EP-A 0 492 064 verwiesen.

Das gattungsgemäße Verfahren kann gemäß EP-A 0 366 419 durchgeführt werden, indem ein H_2 und O_2 enthaltendes Gasgemisch über ein in einem Rieselbettreaktor angeordnetes Katalysatorbett geleitet wird, während gleichzeitig im Gleichstrom eine H_2SO_4 und HCl enthaltende wäßrige Phase über das Katalysatorbett rieselt; die wäßrige Phase wird im Kreis geführt. Zwar wird bei diesem Verfahren unter Verwendung eines auf einem hydrophoben Träger gebundenen Edelmetallkatalysators unter den üblichen Druck- und Temperaturbedingungen eine hohe Selektivität erzielt, dieser steht aber als Nachteil eine sehr niedrige H_2O_2 -Konzentration (0,15 bis 0,3%) entgegen. Zur Gewinnung marktüblicher H_2O_2 -Lösungen müssen sich aufwendige und damit die Wirtschaftlichkeit mindernde Konzentrierungs- und/oder Destillationsstufen anschließen.

Eine Verbesserung des zuvor gewürdigten Verfahrens lehrt das Dokument EP-A 0 579 109. Auch hier rieselt eine flüssige Phase im Gleichstrom zum eingesetzten H_2 und O_2 enthaltenden Gasgemisch über ein Katalysatorbett auf der Basis eines an Aktivkohle, einem anorganischen Oxid oder Sulfat gebundenen Edelmetalls. Wesentlich ist die Einhaltung eines Volumenverhältnisses der Gasphase zur Flüssigphase im Bereich von 500 bis 10 000. Beispielsgemäß wird bei guter Selektivität bezüglich H_2 eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung mit einem H_2O_2 -Gehalt um etwa 5 Gew.-% erhalten. Auch diese gegenüber marktgängigen H_2O_2 -Konzentrationen niedrige H_2O_2 -Konzentration macht im Regelfall eine sich an dieses Verfahren anschließende Konzentrierung erforderlich.

Gemäß dem im US-Patent 5,169,618 beschriebenen Verfahren werden eine H_2 und O_2 enthaltende Gasphase, zweckmäßigerweise eine solche mit einem Partialdruckverhältnis von H_2 zu O_2 von etwa 1 zu 10, und eine saure wäßrige Phase in einer pulsformigen Strömung aber ein Katalysator-Festbett geleitet. Die aus dem Reaktor austretende flüssige Phase und Gasphase werden aufgestockt und dann wieder im Kreis geführt. Durch das pulsformige Fließsystem sollen ein verbesserter Übergang von H_2 zum Katalysator und dadurch eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute erzielt werden. Bei dieser Fahrweise ist es möglich, eine wäßrige Lösung aus dem Kreislauf abzuziehen, welche bis zu 20 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthält. Die Aufrechterhaltung des "pulse-flow-regimes" ist ausweislich des Beispiels bei einem Volumenverhältnis von Gasphase zu Flüssigphase um 100 bis 150 zwar möglich, jedoch verfahrens- und steuerungstechnisch aufwendig. Es bestand somit Bedarf an einem einfacher handhabbaren Verfahrenskonzept.

Gleichfalls unter Verwendung eines Katalysator-Festbetts, jedoch in Abwesenheit jeglichen Lösungsmittels arbeitet das Verfahren gemäß WO 97/32812. Das durch das Festbett strömende Reaktionsgasgemisch ist an Wasser und Wasserstoffperoxid ungesättigt. Gebildetes Wasserstoffperoxid wird in einer dem Reaktor nachgeschalteten Separationsstufe vom Reaktionsgas abgetrennt. Da die Umsetzung in Abwesenheit einer Flüssigkeit erfolgt, sind die Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute hoch. Nachteilig ist, daß ein sehr großes Gasvolumen umgewälzt werden muß, um eine Kondensation von H_2O und H_2O_2 im Reaktor zu vermeiden. Zur Isolierung des Wasserstoffperoxids muß der Druck in der nachgeschalteten Separationsstufe stark erhöht und/oder die Temperatur erniedrigt werden. Bei der Verdichtung einer H_2O_2 -haltigen Gasphase besteht aber ein hohes Sicherheitsrisiko und zudem ist die Verdichtungsstufe technisch aufwendig.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines weiteren gattungsgemäßen Verfahrens, wonach unmittelbar eine wäßrige H_2O_2 -Lösung mit einem Gehalt von mindestens 10 Gew.-% aus dem Reaktor entnommen werden kann. Das Verfahren sollte technisch sicher und einfach handhabbar sein.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid, umfassend eine direkte Synthese aus Wasserstoff und Sauerstoff, wobei ein Wasserstoff und Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch in Gegenwart von Wasser kontinuierlich über die Oberfläche eines in einem Reaktor als Festbett oder Wandbeschichtung angeordneten heterogenen Katalysators strömt und die gebildete wäßrige Wasserstoffperoxidlösung am unteren Ende des Reaktors entnommen wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem Reaktor ein Wasserstoff und Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch zuführt, das an Wasserdampf im wesentlichen gesättigt oder übersättigt ist, innerhalb des Reaktors einen Teil des Wasserdampfes zur Kondensation und/oder Koaleszenz bringt, ein Verhältnis von eingeführtem Gasgemisch (Nl/h) zu entnommener Flüssigkeit (l/h) von größer 15.000 einstellt und das den Reaktor verlassende Gasgemisch nach Aufstockung mit Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf rezykliert.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die flüssige Phase, welche über das Katalysatorbett oder entlang der katalysatorbeschichteten Wände rieselt, durch Kondensation und/oder Koaleszenz eines Teils des im eingesetzten Gasgemisch enthaltenen Wasserdampfes erzeugt. Beim Einsatz eines an Wasserdampf im wesentlichen gesättigten Gasgemischs – der Begriff "im wesentlichen" steht für 80 bis 100% Sättigungsgrad – wird durch Absenkung der Temperatur im Reaktor der Taupunkt unterschritten. Zweckmäßigerweise wird ein an H_2O nahezu gesättigtes oder vorzugsweise übersättigtes Gasgemisch eingesetzt. Beim Einsatz eines übersättigten, also Wassernebel enthaltenen Gasgemischs, kann die Temperatur im Reaktor konstant gehalten werden. Bei Bedarf kann eine größere Flüssigkeitsmenge durch zusätzliches Absen-

ken der Temperatur erhalten werden. Die gewünschte Menge Wasser, die für die Konzentration des gebildeten Wasserstoffperoxids wesentlich ist, kann also über das Temperaturprofil im Reaktor und/oder den Wasserdampf- beziehungsweise Nebelgehalt im Gasgemisch geregelt werden.

Zweckmäßigerweise werden die Gasphase und die sich bildende Flüssigkeitsphase im Gleichstrom geführt, da bei dieser Fahrweise ein Fluten des Reaktors leicht vermieden werden kann. Um eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen, wird Wasser nicht auf das Katalysatorbett aufgetropft, sondern in vernebelter Form, erhältlich beispielsweise durch Verdichtung der als O_2 -Quelle dienenden Luft, zugeführt. Damit wird eine gleichmäßige Reaktionsführung gewährleistet. Durch den Einsatz eines im wesentlichen an Wasserdampf gesättigten oder nebelhaltigen Gasgemischs werden eine Überhitzung des Katalysators und Absenkung der Selektivität vermieden und unmittelbar eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung mit der gewünschten Konzentration erhalten.

Die im eingesetzten Gasgemisch enthaltenen Reaktionsgase Wasserstoff und Sauerstoff werden im Reaktor nur teilweise umgesetzt. Das den Reaktor verlassende Gasgemisch wird nach seiner Aufstockung mit Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf wieder dem Reaktor zugeführt. Der H_2 -Umsatz innerhalb des Reaktors und damit die H_2O_2 -Bildungsgeschwindigkeit ist bestimmend für die Höhe der Gasumwälzung. Erfindungswesentlich ist die Aufrechterhaltung eines bestimmten Verhältnisses von pro Zeiteinheit eingeführtem Gasgemisch zu entnommener Flüssigkeit – das Verhältnis soll gleich oder vorzugsweise größer als 15.000 betragen. Besonders bevorzugt wird ein Verhältnis im Bereich von 20.000 bis 50.000, insbesondere 25.000 bis 40.000, eingestellt. Die geringe Menge Flüssigphase, bezogen auf die Gasphase, gestattet eine rasche Umsetzung der Gase H_2 und O_2 an der Katalysatoroberfläche mit hoher H_2 -Selektivität bezüglich der H_2O_2 -Bildung und die Gewinnung einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung mit hoher H_2O_2 -Konzentration in hoher Ausbeute.

Das einzusetzende H_2 , O_2 , Wasserdampf und gegebenenfalls Inertgase enthaltende Gasgemisch sollte aus Sicherheitsgründen zweckmäßigerweise eine nichtdetonationsfähige Zusammensetzung aufweisen. Der H_2 -Gehalt wird im allgemeinen auf Werte um 6 Vol.-% begrenzt; vorzugsweise liegt der H_2 -Gehalt im Bereich von 3 bis 5 Vol.-%. Der Sauerstoffgehalt im Gasgemisch kann stöchiometrisch oder überstöchiometrisch sein. Zweckmäßigerweise wird Sauerstoff ausschließlich oder überwiegend in Form von Luft eingesetzt. Der O_2 -Gehalt im einzusetzenden Gasgemisch liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 20 Vol.-%, insbesondere 18 bis 19 Vol.-%. Der erforderliche Wasserdampf kann dem Gasgemisch mit der verwendeten Luft oder als solcher zugeführt werden. An Wasserdampf übersättigtes Gasgemisch enthält Wasser in Form von Nebel.

Die Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur entsprechen jenen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind. So kann die Reaktionstemperatur im Bereich von 0 bis $90^\circ C$ liegen, bevorzugt wird aber ein Temperaturbereich von 20 bis $70^\circ C$. Der Druck kann im Bereich von Atmosphärendruck bis etwa 10 MPa liegen. Vorzugsweise wird die Umsetzung im Bereich von 0,5 bis 5 MPa durchgeführt. Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß hier bei niedrigeren Drucken, wie insbesondere 1 MPa bis unterhalb 5 MPa, gearbeitet werden kann.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können für die Umsetzung bekannte Katalysatoren eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich um solche mit einem oder mehreren Elementen der 8. und/oder 1. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere Elementen aus der Reihe Ru, Rh, Pd, Ir, Pt und Au, wobei Pd und Pt besonders bevorzugt sind. Das oder die katalytisch wirksamen Elemente sind meistens an einen teilchenförmigen Träger gebunden, sie können aber auch in Form einer Beschichtung mit ausreichend großer wirksamer Oberfläche auf einem mit Kanälen versehenen monolithischen Träger oder auf anderen flächigen Trägern angeordnet sein. Besonders bevorzugt werden trägergebundene Edelmetallkatalysatoren verwendet, da sich diese zum Einsatz in Rieselbettreaktoren als feste Schüttung mit vorbestimmter Partikelgröße eignen. Die Partikelgröße geeigneter Träger liegt im allgemeinen Bereich von etwa 0,01 bis etwa 5 mm, insbesondere im Bereich von 0,05 bis 2 mm. Der Edelmetallgehalt im Trägerkatalysator beträgt im allgemeinen 0,01 bis 10 Gew.-%.

Als Trägermaterialien eignen sich außer Aktivkohlen wasserunlösliche Oxide, Mischoxide, Sulfate, Phosphate und Silikate von Erdalkalimetallen, Al, Si, Sn und Metallen der 3. bis 6. Nebengruppe. Aktivkohlen sind meist bevorzugte Träger, jedoch sollte bei der Auswahl darauf geachtet werden, daß sie auf Wasserstoffperoxid möglichst wenig zersetzend wirken. Unter den Oxiden werden im allgemeinen SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 und Ta_2O_5 und unter den Sulfaten Bariumsulfat bevorzugt.

Bei der Auswahl eines geeigneten Trägermaterials ist es gemäß einer besonderen Ausführungsform vorteilhaft, wenn der Träger saure Zentren aufweist, welche aufgebildetes Wasserstoffperoxid stabilisierend wirken. Der Träger kann beispielsweise eine Mineralsäure, wie insbesondere Schwefelsäure, Phosphorsäure oder eine Heteropolysäure in fixierter Form enthalten, oder ein saures Oxid, wie V_2O_5 , ist Bestandteil eines Mischoxids. Bei anderen sauren Trägern handelt es sich um saure anorganische oder organische Ionenaustauscher, wie saure Zeolithe, etwa ZSM5, ferner Sulfonsäuregruppen enthaltende Polysiloxane, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen enthaltende makroporöse organische Ionenaustauscher.

Gemäß einer weiteren Ausbildungsform erfolgt die Umsetzung in Gegenwart einer Säure, insbesondere einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure. Diese Säuren können in flüssiger Form, etwa einer wäßrigen Lösung, auf das Katalysatorbett aufgebracht werden. Alternativ können auch saure Gase, wie SO_2 , SO_3 , NO_2 und HCl , dem einzusetzenden Gasgemisch in kleiner Menge zugesetzt werden, um die Zersetzung von H_2O_2 zu mindern. Auch der Zusatz von Kokatalysatoren, wie Halogeniden, insbesondere Bromiden, ist bekannt. Derartige Halogenide können am Katalysatorträger fixiert sein oder während der Umsetzung in Pulverform oder als Lösung dem System zugeführt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Reaktoren sind vorzugsweise als Rieselbettreaktoren ausgebildet. Rohrförmige Reaktoren erlauben durch einen darum angeordneten Kühlmantel ein einfaches Abführen der Reaktionswärme. In derartigen Reaktoren wird der Gasstrom oben eingeführt, und die gebildete wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und wasserdampfgesättigtes H_2 und O_2 enthaltendes Gas treten unten aus. Gemäß einer anderen Ausführungsart befindet sich der Katalysator auf der Oberfläche von im Reaktor angeordneten metallischen oder keramischen Wänden, welche beispielsweise anlog einem plattenförmigen Wärmeaustauscher angeordnet und ausgebildet sind, oder auf der Oberfläche von Kanälen von monolithischen Katalysatorblöcken.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter beleuchtet.

Beispiele

5 Das erfindungsgemäße Verfahren wurde in einer Laborrieselbettapparatur gemäß Figur erprobt:
Ein mit einem Kühlmantel versehener rohrförmiger Doppelmantelreaktor 1 enthält im Innenrohr ein Katalysatorbett 2.
Die Gasumlaufleitung 3 enthält den für den Umlauf erforderlichen Kompressor 4, sie führt aus dem Unterteil des Reak-
tors, welcher der Gas-Flüssigkeits-Trennung dient, heraus und in den oberen Teil des Reaktors hinein. In die Gasumlauf-
leitung münden Leitungen zum Einspeisen von Wasserstoff 5, Wasserdampf 6, Sauerstoff oder Luft 7 und bei Bedarf gas-
10 förmigen Additiven 8; alternativ können Additive gasförmig oder flüssig auch über eine Leitung 9 in den Reaktorkopf
gelangen. Wäßrige H_2O_2 -Lösung wird am Reaktorboden über Leitung 10 abgezogen. Überschußgas kann über Leitung
11 ausgeschleust werden.

Der Versuchsreaktor hatte einen Innendurchmesser von 18 mm und eine Länge von 400 mm. Die Katalysatorfüllung
betrug 100 ml und bestand aus Strangpreßlingen (1,8 mm) aus 1% Palladium auf Aktivkohle.

15 Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse folgen aus der Tabelle. In allen Beispielen wurde als Sauerstoffkompo-
nente synthetische Luft in Druckgasflaschen von Messer Griesheim eingesetzt. (Zusammensetzung 21 Vol.-% Sauer-
stoff, Rest Stickstoff). Die Umsetzung erfolgte in Gegenwart einer Säure und eines Bromids, welche als wäßrige Lösung
eindosiert wurden. In den Versuchen 1 bis 3 wurde ohne Gasrezyklisierung gearbeitet, d. h. das Abgas wurde vollständig
abgeblasen. In Versuch 4 wurde das Abgas mit synthetischer Luft und Wasserstoff aufgetockt. Ein Teil des Abgases
20 wurde abgeblasen, um Inertstickstoff auszuschleusen.

Tabelle

Beispiel Nr. mit/ohne Gasrezyklisierung	1 ohne	2 ohne	3 ohne	4 mit	5
Eingesetztes Gasgemisch (Vol.-%)					10
H ₂	4,0	4,0	4,0	4,0	
O ₂	20,0	20,0	20,0	15,0	15
N ₂	75,4	75,4	75,7	80,9	
H ₂ O	0,62	0,62	0,32	0,06	20
H ₂ O als Nebel (g/h)	-	30,3	17,6	65,3	25
Flüssig-Additiv (g/h)	7,5	7,5	6	12	
Zusammensetzung: H ₂ SO ₄ (mol/l) NaBr (mol/l)	0,05 0,0005	0,1 0,001	0,05 0,0005	0,1 0,001	30
Gasgemisch Durchsatz Nl/h	2000	2000	1000	3334	35
Druck (MPa)	2,0	2,0	1,0	5,0	
Temperatur: Eingang Ausgang	50 °C 20 °C	50 °C 25 °C	25 °C 25 °C	25 °C 25 °C	40
Flüssigkeits- entnahme ml/h	23	70	26	104	45
H ₂ O ₂ -Konzentration (Gew.-%)	30,5	29,1	9,7	26,4	50
Volumenverhältnis Gas (Nl/h) zu Flüssigkeit (l/h)	86 · 10 ³	29 · 10 ³	39 · 10 ³	32 · 10 ³	55

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid, umfassend eine direkte Synthese aus Wasserstoff und Sauerstoff, wobei ein Wasserstoff und Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch in Gegenwart von Wasser kontinuierlich über die Oberfläche eines in einem Reaktor als Festbett oder Wandbeschichtung angeordneten heterogenen Katalysators strömt und die gebildete wäßrige Wasserstoffperoxidlösung am unteren Ende des Reaktors entnommen wird, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Reaktor ein Wasserstoff und Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch zuführt, das an Wasserdampf im wesentlichen gesättigt oder übersättigt ist, innerhalb des Reaktors einen Teil des Wasserdampfes zur Kondensation und/oder Koaleszenz bringt, ein Verhältnis von eingeführtem Gasgemisch (Nl/h) zu entnommener Flüssigkeit (l/h) von gleich oder größer 15,000 einstellt und das den Reaktor ver-

lassende Gasgemisch nach Aufstockung mit Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf rezykliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verhältnis von eingeführtem Gasgemisch (NI/h) zu entnommener Flüssigkeit (I/h) auf Werte im Bereich von 20.000 bis 50.000 einstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Reaktor ein an Wasserdampf übersättigtes Gasgemisch zuführt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Reaktor ein Gasgemisch mit 3 bis 5 Vol.-% Wasserstoff und 10 bis 20 Vol.-%, insbesondere 18 bis 19 Vol.-%, Sauerstoff zuführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 70°C und einem Druck von 0,1 bis 10 MPa, insbesondere 1 bis 5 MPa, durchführt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der heterogene Katalysator ein oder mehrere Metalle aus der 8. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere ein Edelmetall aus der Reihe Ru, Rh, Pd und Pt, enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator an einen Träger aus der Reihe von Aktivkohle, anorganischen Metalloxiden, insbesondere SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 und Silikaten, insbesondere sauren Silikaten mit Zeolithstruktur, gebunden ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man einen trägergebundenen Katalysator mit einer mittleren Partikelgröße von 0,05 bis 3 mm als Festbett in einem rohrförmigen Rieselbettreaktor anordnet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart einer Säure, insbesondere einer Mineralsäure, und/oder eines Halogenids, insbesondere Bromids, durchführt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

